Die Einwirkung

von

Aldehyden auf Nitrosokörper

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 10. MÄRZ 1894

VON

Gustav Pistor

aus Elberfeld.

OPPONENTEN:

Herr cand. phil. H. Biermann.
„ cand. techn. P. Weber.
„ cand. phil. H. Illgen.

BERLIN

C. VOGT'S BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).

Linkstrasse 16.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0203

Einleitung.

Die Reduktion der Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen wird fast ausschliesslich durch anorganische Reagentien in saurer oder alkalischer Lösung bewirkt. Die gebräuchlichsten Reduktionsmittel in saurer Lösung sind Salzsäure und Essigsäure in Verbindung mit Zinn, Zink oder Eisenfeile; in manchen Fällen reduciert eine salzsaure oder alkoholische Zinnchlorürlösung am wirksamsten; zuweilen findet noch Jodwasserstoffsäure oder Jodphosphor und Wasser Verwendung.

Die Nitrosoverbindungen, in welchen die Gruppe NO an Kohlenstoff gebunden ist, liefern bei der Reduktion in saurer Lösung ebenso wie die Nitrokörper Amidoverbindungen; so entsteht aus Nitrosobenzol durch Zinn und Salzsäure Anilin, und aus Nitrosodimethylanilin p-Amidodimethylanilin. Die Nitrosamine, welche die Gruppe NO an Stickstoff gebunden enthalten, gehen durch Zinkstaub und Essigsäure in sekundäre Hydrazine über,[1]) mit Zinn und Salzsäure behandelt spalten

[1] E. Fischer. An. 199. 281.

sie jedoch die Gruppen NO ab und liefern sekundäre Amine.

Alkoholisches Schwefelammonium wirkt milder wie die oben angeführten Reagentien und gestattet bei Di- und Trinitroverbindungen eine Nitrogruppe nach der andern in NH_2 überzuführen. Andere alkalische Reduktionsmittel haben zu Produkten geführt, welche den Uebergang von Nitro- zu Amidoverbindungen bilden. Durch gemässigte Reduktion der Nitrokörper mittels alkoholischer Kalilauge oder Zinkstaub und Ammoniak entstehen meist Azoxykörper, durch Natriumamalgam oder eine Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge [1]) werden Azo- und Hydrazokörper gebildet.

Auch die Nitrosoverbindungen zeigen solches Verhalten; bei gelindem Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit alkoholischem Kali entsteht Azoxydimethylanilin, [2]) und behandelt man eine ätherische Lösung von Nitrosodiphenylamin mit Phenylhydrazin, bildet sich neben p-Amidodiphenylamin Azoxy-p-Diphenylamin [3]).

Die Nitrosokörper unterscheiden sich von den Nitrokörpern durch eine grössere Beweglichkeit des Sauerstoffatoms. Dieses zeigt die Verwendung des Nitrosodimethylanilin bei der Darstellung der Indophenole und Indamine als Ersatz für p-Amidodimethylanilin in Verbindung mit einem Oxydationsmittel.

Auch die folgenden Versuche sprechen dafür, dass in der Nitrogruppe der Sauerstoff fester an Stickstoff

---

[1] Witt. Ber. 18. 2912.

[2] Schraube. Ber. 8. 619.

[3] O. Fischer, Wacker. Ber. 21. 2614.

gebunden ist als in der Nitrosogruppe. Während von Formaldehyd die Nitrosogruppe heftig angegriffen wird, wirkt dieses Reagens auf Nitrokörper nicht ein. Auf dieses verschiedene Verhalten liesse sich auch eine Methode gründen, falls Nitro- und Nitrosogruppe gleichzeitig im Benzolkern sind, die Nitrosogruppe allein zu reducieren und somit die Stellung der Nitrogruppe im Kern zu ermitteln.

Experimenteller Teil.

Auf Anregung von Herrn Dr. Joh. Pinnow versuchte ich zwei Benzolkerne durch Einwirkung von Formaldehyd auf p-Nitrodimethylanilin zu kombinieren, um so zum Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan zu gelangen. Beim Erhitzen von Nitrodimethylanilin mit Formaldehyd und Methylalkohol im Rohre auf 160 ° blieb das Nitrodimethylanilin unverändert, was Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des wiedergewonnenen Produktes bewiesen, neben dem Umstand, dass Druck im Rohre nicht vorhanden war. Beim Erhitzen des Gemisches auf 200 ° trat Abspaltung von Dimethylamin und Verharzung ein. Es wurde deshalb die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin studiert, welche Untersuchung zu einem anderen als dem erwarteten Resultate führte.

Ein Teil (30 g) fein gepulvertes Nitrosodimethylanilin wird mit der doppelten Menge 40 procentigen Formaldehyds in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Ungefähr bei dem Schmelzpunkte des Nitrosodimethylanilin reagieren die Körper unter Gasentwickelung sehr heftig auf einander. Um die Reaktion

zu mässigen, wird der Kolben auf kurze Zeit vom Wasserbade entfernt; die erste kräftige Einwirkung ist nach wenigen Minuten vorüber, und wird die Reaktion durch einhalbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Gasentwickelung hat alsdann vollständig aufgehört.

Aus der blauen Flüssigkeit haben sich feine gelbe Nädelchen abgeschieden, deren Fällung durch Zusatz der gleichen Menge Wasser vervollständigt wird. Das Krystallpulver wird abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Das Produkt wird mit Eisessig angerührt, um eventuell vorhandene basische Produkte zu lösen, mit Wasser versetzt und wieder abgesaugt. Das so erhaltene schon ziemlich reine Produkt wog 6 g.

Zur vollständigen Reinigung wird der Körper in heissem Chloroform gelöst (löslich circa 1 : 30); aus der Lösung krystallisiert er in braunen Nadeln, und kann der Rest aus der Mutterlauge durch Fällen mit Alkohol erhalten werden. Hierauf aus siedendem Benzol umkrystallisiert, wird das Produkt in braunen, stahlblau glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 243 ° (unc.) erhalten. Durch Einengen der benzolischen Mutterlauge ist noch ein kleiner Rest zu gewinnen. Die Ausbeute an reinem Material beträgt etwa 2 g.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, mässig leicht in heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroïn, Aether und Wasser; er löst sich auch leicht in konzentrierten Säuren und fällt beim Verdünnen mit Wasser oder beim Zusatz von Alkalien hellgelb gefärbt aus. Die Substanz giebt nicht die Liebermannsche

Nitrosoreaktion, ist auch im Gegensatz zu Nitrosodimethylanilin gegen Alkalien unempfindlich.

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Produktes führten auf die Formel $C_{16}H_{20}N_4O$.

I. 0,2159 g Substanz gaben 0,5375 g CO_2 und 0,1410 g H_2O,

II. 0,1503 g Substanz gaben 26,00 ccm feuchten N bei 16° und 751,66 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4O$:			Gefunden: I	II
C_{16}	= 192	67,60 %	67,90 %	—
H_{20}	= 20	7,04 „	7,26 „	—
N_4	= 56	19,72 „	—	20,07 %
O	= 16	5,64 „	—	—
Summa	284	100,00		

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach Raoult mit Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführt.

(Der Körper löst sich glatt in Naphtalin während er von kaltem Eisessig fast garnicht aufgenommen wird.)

I. A (Depressionskoefficient) $= \frac{\Delta\ G}{100\ g}$

II. m (Molekulargewicht) $= \frac{K}{A}$

Δ = Depression, welche durch g Gramm Substanz in G Gramm Lösungsmittel (Naphtalin) hervorgebracht wird.

K = m. A = Molekulardepression (für Naphtalin = 69) [1])

---

[1] Eykmann. Ztschr. f. phys. Chemie. 3. 113.

Naphtalin = G = 25,57 g
Substanz = g = 0,9268 g
Δ = 4,177 — 3,329 = 0,848 ° C.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4O$	Gefunden
284	295

Der Körper gab beim Kochen mit Zinn und Salzsäure Dimethylparaphenylendiamin, welches durch die Methylenblaubildung, mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff, gekennzeichnet wurde. Hiermit war das Vorhandensein der Gruppe $N.C_6H_4N(CH_3)_2$ erwiesen und lag das von Schraube[1]) beschriebene Tetramethyldiamidoazoxybenzol $O.[NC_6H_4N(CH_3)_2]_2$ vor, welches derselbe durch gelindes Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit alkoholischem Kali in braunen, stark glänzenden Krystallen erhalten hatte. Mit diesem stimmte das aus Nitrosodimethylanilin und Formaldehyd erhaltene Produkt auch völlig überein. Einen Schmelzpunkt seines Präparates giebt Schraube nicht an.

Zur weiteren Bestätigung dieser Auffassung wurde das Azoxydimethylanilin mit gelinden Reduktionsmitteln behandelt. 3 g Substanz wurden mit 3 g Natron, gelöst in 60 ccm Alkohol, und mit $1^1/_2$ g Zinkstaub am Rückflusskühler gekocht. Nach sechsstündigem Erhitzen war noch sehr viel Ausgangsmaterial unverändert, und konnte seine Menge weder durch längeres Kochen noch durch Zusatz frischen Zinkstaubs verringert werden. Die Reduktion mit alkoholischem Ammoniak und Zinkstaub führte noch weniger zu einem günstigen Resultat.

---

[1] Ber. 8, 619.

Nach dem Filtrieren fiel auf Zusatz von Wasser ein gelb gefärbtes Produckt aus, welches abgesaugt und aus Benzol einmal umkrystallisiert den Schmelzpunkt 245°,5 (unc.) zeigte.

Der so erhaltene Körper löste sich in Salzsäure mit purpurroter, in Eisessig mit smaragdgrüner Farbe und charakterisierte sich hierdurch als ein Azylin.[1]) Die Analyse ergab denn auch, dass durch die Reduktion das Azodimethylanilin $[N.C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ entstanden war.

Analyse:

0,1812 g Substanz gaben 0,4824 g CO_2 und 0,1304 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4$:		Gefunden:
C_{16} = 192	71,64%	72,60%
H_{20} = 20	7,46 „	7,99 „
N_4 = 56	20,90 „	—
Summa: 268	100,00	

Bei der geringen Ausbeute an Azoxydimethylanilin war das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Nitrosodimethylanilin und Formaldehyd in der vom Azoxykörper abgesaugten Flüssigkeit zu suchen.

Durch fraktioniertes Fällen mit Kochsalz, unter starker Kühlung und Schütteln, wurden Massen desselben Körpers aber von verschiedener Reinheit gewonnen. Alkali schied den Rest ab, der dann in Aether aufgenommen wurde. Die einzelnen Fraktionen wurden gesondert aus ungenügenden Mengen mässig heissen Wassers umkrystallisiert. Die Schmieren

[1] Ber. 16, 2768
18, 1143.

bleiben ungelöst, und erhält man nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation ein in kleinen, prächtig silberglänzenden Blättchen krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkte 108° (unc.). Aus den wässrigen Mutterlaugen wird der kleine Rest des Körpers am besten durch Fällen mit Kochsalz und Abkühlen gewonnen. Eindampfen ist zu verwerfen, da hierbei die Substanz verschmiert; wie denn dieselbe in nicht völlig reinem und trockenem Zustande überaus zersetzlich ist. Die Mutterlaugen sind stets ein wenig bläulich oder bräunlich gefärbt, was von geringen Zersetzungen herrührt.

Die Ausbeute ist meistens recht mangelhaft, was an teilweiser Verharzung liegen mag; es liefern 30 g Nitrosodimethylanilin im günstigsten Falle nur 6—7 g reines Produkt.

Bei den ersten Versuchen wurde ein anderer Weg zur Gewinnung dieses Präparates eingeschlagen. Die von Tetramethyldiamidoazoxybenzol abfiltrierte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mehrmals zur Entfernung von Schmieren ausgeäthert, darauf alkalisch gemacht und fünf- bis sechsmal mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel liess sich aus Benzol umkrystallisieren; doch hafteten dem Körper auch nach fünfmaliger Krystallisation noch geringe Verunreinigungen an, wie die untenstehenden Analysen zeigen.

Der Körper ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Chloroform und Benzol, mässig löslich in Aether und heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. In Eisessig und Mineralsäuren löst sich die Substanz leicht auf und fällt auf

Zusatz von Alkali wieder aus, wodurch sich dieselbe als Base dokumentiert; ein Chlorhydrat aber war in Folge der leichten Zersetzlichkeit nicht zu erhalten; auch Gold- und Platinverbindung liessen sich nicht umkrystallisieren. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion zeigte das Produkt nicht.

Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommt dem vorliegenden Körper die Formel $C_9H_{12}N_2O$ zu.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,1536 g Substanz 0,3706 g CO_2 u. 0,1055 g H_2O
II. 0,1858 g „ 0,4529 g „ „ 0,1258 g „
III. 0,2324 g „ 0,5650 g „ „ 0,1564 g „
IV. 0,2922 g „ 0,7126 g „ „ 0,2002 g „
V. 0,1493 g „ 22,60 ccm feuchten N bei 19°,5 und 755,79 mm Barometerstand,
VI. 0,1408 g Substanz 21,10 ccm feuchten N bei 18°,2 und 765,0 mm Barometerstand,
VII. 0,2286 g Substanz 0,5513 g CO_2 und 0,1547 g H_2O,
VIII. 0,1959 g „ 28,3 ccm feuchten N bei 16°,0 und 755,0 mm Barometerstand.[1])

Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$		
C_9 =	108	65,85 %
H_{12} =	12	7,32 „
N_2 =	28	17,07 „
O =	16	9,76 „
Summa:	164	100,00

[1] Die Analysen I—VI sind mit Substanz angestellt, welche aus Benzol umkrystallisiert wurde. VII und VIII mit solcher aus Wasser umkrystallisiert.

Gefunden:

	Procent							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C.	65,80	66,48	66,30	66,51	—	—	65,77	—
H.	7.63	7,52	7,48	7,61	—		7,52	—
N.	—	—	—	—	17,39	17,54	—	16,92

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde wie oben nach Raoult mit Naphtalin als Lösungsmittel ausgeführt.

$$\Delta = 4^{0},092 - 3^{0},616 = 0^{0},476$$

Naphtalin = G = 20 g

Substanz = g = 0,2263 g

Molekulargrösse:

Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$:	Gefunden:
164	164.

Quecksilberchloriddoppelsalz.

Wie schon erwähnt war ein Gold- und Platinsalz der Base nicht erhältlich. auch zersetzte sie sich beim Eindampfen mit Salzsäure: mit Quecksilberchlorid hingegen bildete sie ein Doppelsalz. Zu dessen Darstellung wird zu einer kalt gesättigten Lösung von 1 g Quecksilberchlorid 1 g des neuen Körpers, gelöst in wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, gegeben. Sofort scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach einigem Stehen abgesaugt, durch scharfes Abpressen von der Mutterlauge befreit, und aus mässig heissem Wasser umkrystallisiert wird. Das Doppelsalz bildet feine seidenglänzende Nädelchen, welche bei 171° (unc.) unter Zersetzung schmelzen. Der Körper krystallisiert ohne Krystallwasser.

Nach der Quecksilberbestimmung kommt dem Produkt die Formel $C_9H_{12}N_2O.HCl.HgCl_2$ zu und bestätigte die Analyse auch die Formel $C_9H_{12}N_2O$ für die angewandte Base.

Analyse:

0,7400 g Substanz gaben 0,3655 g HgS = 0,3151 g Hg.

Berechnet für:	Molekulargewicht,	Procente Hg.
$C_9H_{12}N_2O.HCl.HgCl_2$:	471,5	42,42
Gefunden:	470	42,58

Sowohl aus der Analyse dieses Körpers, als auch aus der Untersuchung des Pikrats ergab sich, dass die angewandte Base einsäurig ist.

Pikrat der Base $C_9H_{12}N_2O$.

Das durch Zusammengeben gleicher Teile Base und Pikrinsäure in kaltgesättigter alkoholischer Lösung erhaltene Produkt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 188° (unc.).

Analyse:

0,2003 g Substanz gaben 0,3368 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$:		Gefunden:
C_{15} = 180	45,80 %	45,85 %
H_{15} = 15	3,81 „	4,14 „
N_5 = 70	17,81 „	— „
O_8 = 128	32,58 „	— „
Summa 393	100,00	

Aufklärung der Konstitution und des Reaktionsverlaufes.

3 g Substanz wurden in 4 g koncentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit 25 ccm Wasser, gelöst, und diese Lösung bis zur Hälfte abdestilliert. Im Destillat liess sich Ameisensäure durch ihre Reaktionen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid bezw. -oxyd deutlich nachweisen. Das Destillat wurde bis zur neutralen Reaktion mit kohlensaurem Blei versetzt, und krystallisierte aus der heiss filtrierten Lösung nach dem Einengen ameisensaures Blei in langen weissen Nadeln aus.

Bei der Analyse gaben:

0,2931 g des unkrystallisierten Salzes
0,2992 g $PbSO_4$ = 0,2044 g Pb.

Berechnet für $(HCOO)_2Pb$:	Gefunden:
69,69 % Pb	69,73 % Pb.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene dunkelbraune schwefelsaure Lösung wurde, um die Schmieren zu entfernen, mit Aether ausgezogen, dann stark alkalisch gemacht, und der schmutzig graue Niederschlag in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb im Kolben ein dunkelgefärbtes Oel zurück, welches beim Fraktionieren den Siedepunkt 253° (unc.) zeigte. In einer Kältemischung erstarrte das Oel zu langen dicken Nadeln, welche sich jedoch an der Luft sehr bald schwärzlich färbten (Sm.P. 38°). Siedepunkt, Methylenblaureaktion und Analyse charakterisierten die Base als p-Amidodimethylanilin, von Schraube[1]) durch Reduktion von salz-

[1] Ber. 8. 617.

saurem Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure erhalten.

Zur Analyse wurde der Körper frisch destilliert, in Kältemischung erstarren gelassen, zwischen Fliesspapier scharf abgepresst und im Vacuumexikator über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2257 g Substanz gaben 0,5815 g CO_2 und 0,1839 g H_2O.

II. 0,2433 g Substanz gaben 42,40 ccm feuchten Stickstoff bei 18°,0 und 756,37 mm Barometerstand

Berechnet für $NH_2C_6H_4.N(CH_3)_2$:		Gefunden: I.	II.
$C_8 = 96$	70,58 %	70,27 %	—
$H_{12} = 12$	8,83 „	9,05 „	—
$N_2 = 28$	20,59 „	—	20,20 %
Summa 136	100,00		

Als Spaltungsprodukte des untersuchten Körpers waren somit Ameisensäure und p-Amidodimethylanilin nachgewiesen, und wurde in gleicher Weise die Substanz von Kalilauge verseift.

Demnach ist der untersuchte Körper

p-Formylamidodimethyl anilin

$HOC.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$

Die Spaltung mit Säuren, sowie mit Alkalien ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$HOC.NH.C_6H_4N(CH_3)_2+HOH=HCOOH$$
$$+NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$$

Die Reaktionsprodukte von Nitrosodimethylanilin und Formaldehyd sind also Tetramethyldiamidoazoxybenzol und p-Dimethylformylphenylendiamin, bei der

Reaktion entstehen ausserdem Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser. Die Kohlensäure wurde mittels Barytwasser nachgewiesen, die Bildung von Ameisensäure beweist der Umstand, dass nach völliger Sättigung der Lösung mit Kochsalz Kali noch einen weiteren Niederschlag von Formylderivat gab. Folgende Gleichungen stellen demgemäss den Verlauf der Reaktion dar:

I. $2NO.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HCOH = HCOOH + O[NC_6H_4N(CH_3)_2]_2$

II. $2NO.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 3HCOH = CO_2 + H_2O + 2HOC.NH.C_6H_4N(CH_3)_2$.

Um jeden Zweifel zu beseitigen wurde das aus Nitrosodimethylanilin und Formaldehyd erhaltene Präparat mit dem aus p-Dimethylphenylendiamin und Ameisensäure dargestellten verglichen.

Eine Mischung von 2,5 g p-Amidodimethylanilin und 3,5 g wasserfreier Ameisensäure wurde gegen neun Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten. Aus dem Reaktionsprodukt fiel durch Alkali ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen völlig dem aus Nitrosodimethylanilin und Formaldehyd erhaltenen Körper glich. Uebereinstimmung fand auch statt in den Schmelzpunkten des Quecksilberdoppelsalzes, des Pikrats und des hinten zu beschreibenden Nitroproduktes.

Einwirkung von Jodmethyl auf Formylamidodimethylanilin.

Zur Aufklärung der Konstitution wurden auch verschiedene Derivate der Base dargestellt, und wurde

zunächst versucht ein Jodmethylat des p-Dimethylformylphenylendiamin zu erhalten, da die Base ein Chlorhydrat in Form eines Quecksilberchloriddoppelsalzes geliefert hatte. Base und Jodmethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur stark aufeinander ein. Da aber bei Anwendung äquimolekularer Mengen stets Mischungen verschiedener Körper resultierten, wurde, um zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt zu gelangen, ein Gemisch von 1 Teil Formylderivat und 4 Teilen Jodmethyl längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, und der feste Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt zeigte trotz häufigem Umkrystallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt und wurde daher nach sorgfältigem Pulvern nochmals mehrere Stunden lang mit Jodmethyl behandelt. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls wurde der feste Rückstand, welcher die qualitative Jodprobe zeigte, nunmehr fraktioniert aus siedendem Alkohol krystallisiert; eine Trennung der bei dieser Reaktion entstandenen Produkte war jedoch nicht zu erreichen.

Als die Heftigkeit der Reaktion durch Arbeiten in ätherischer Lösung gemildert wurde, trat auch bei längerem Kochen der Lösung keine Umsetzung ein. Es schied sich nur unverändertes Ausgangsmaterial ab, was Schmelzpunkt (108°) und Stickstoffbestimmung bewiesen.

0,2110 g Substanz gaben 33,3 ccm feuchten Stickstoff, bei 26° und 748,9 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$:	Gefunden:
17,07 % N	17,31 % N.

Schliesslich wurde in alkoholischer Lösung gearbeitet unter Rücksichtnahme darauf, dass, wie bei den vorigen Versuchen erkannt, ein eventuell entstehendes Jodmethyladditionsprodukt in Alkohol schwer, das Formylderivat hingegen ziemlich leicht löslich ist. 3 g Base wurden in einer Druckflasche mit 10 g Jodmethyl und 30 g Methylalkohol fünf Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Krystallpulver wurde vom Alkohol und überschüssigen Jodmethyl abgesaugt. Selbst in diesem Falle liess sich erst durch oft wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren ein reines Präparat gewinnen, welches gegen 260° sich bräunte, jedoch noch nicht schmolz. Das neue Produkt verändert sich leicht an der Luft, wenn es feucht ist, in trockenem Zustande ist es jedoch sehr beständig; es krystallisiert in hellgelben fast weissen Nadeln. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, heissem Alkohol und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,2526 g Substanz 0,3943 g CO_2 u. 0,1459 g H_2O
II. 0,2338 „ „ 0,3679 „ „ „ 0,1363 „ „
III. 0,2278 „ „ 18,2 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 760 mm Barometerstand.
IV. 0,2555 g Substanz 0,1992 g AgJ = 0,1076 g J.

	Berechnet für $C_{11}H_{19}N_2J$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C_{11} =	132	43,14 %	42,56 %	42,92 %	—	—
H_{19} =	19	6,21 „	6,58 „	6,48 „	—	—
N_2 =	28	9,15 „	—	—	8,98 %	—
J. =	127	41,50 „	—	—	—	42,13 %
Summa:	306	100,00				

Nach diesen Resultaten kommt dem Körper die Formel $C_{11}H_{19}N_2J$ zu. So war denn auch bei der Einwirkung von Jodmethyl, ebenso wie bei der Behandlung mit Salzsäure, die Formylgruppe abgespalten, und den veränderten Verhältnissen entsprechend die entstandene Amidogruppe methyliert worden. Das bereits von Wurster[1]) beschriebene Pentamethylphenylendiaminjodid

$$(CH_3)_2N.C_6H_4N(CH_3)_3.J$$

liegt in der untersuchten Substanz vor. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$CHO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 + CH_3OH + 2CH_3J =$$
$$(CH_3)_2NC_6H_4N.(CH_3)_3J + HCOOH + HJ.$$

Die Abspaltung der Formylgruppe war auch dann nicht zu verhindern, als auf ein Molekül Base (3 g) nur ein Molekül Jodmethyl (2,6 g) angewandt wurde.

Nach der Analyse lag das Trimethylphenylendiaminjodid vom Schmelzpunkte 168° (unc.) vor.

Bei der Analyse wurden erhalten aus:

1) 0,2941 g Substanz 0,4224 g CO_2 und 0,1401 g H_2O.
2) 0,2431 g Substanz 21,4 ccm Stickstoff bei 20°,0 und 764,61 mm Barometerstand.

	Berechnet für $NH_2C_6H_4N(CH_3)_3J$:		Gefunden: I.	II.
C_9	= 108	38,85 %	39,17 %	—
H_{15}	= 15	5,39 „	5,29 „	
N_2	= 28	10,07 „	—	10,05 %
J	= 127	45,69 „	—	—
Summa	278	100,00		

[1] Ber. 12 526.

Ein Jodmethyladditionsprodukt des Formylamidodimethylanilin ist also nicht darstellbar.

Nitroparaformylamidodimethylanilin.

Eine mit Eis und Kochsalz gut gekühlte Lösung von 1 Teil Formylderivat in 4 Teilen Eisessig und 20 Teilen Wasser wurde allmählich mit einer Lösung von 2 Teilen Natriumnitrit versetzt. Es schied sich während der Operation ein rot gefärbter Körper ab, welcher nach einstündigem Stehen abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der in langen glänzenden Nadeln krystallisierenden Substanz wurde bei 86° gefunden.

Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, Aether und Wasser. In Eisessig löst sich der Körper leicht, fällt jedoch auf Zusatz von Wasser wieder aus. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion gelang nicht. Die Analyse ergab denn auch, dass, wie schon in ähnlichen Fällen beobachtet wurde[1]), eine Nitrogruppe eingetreten war gemäss folgender Gleichung:

$$C_9H_{12}N_2O+3NaNO_2+3CH_3COOH=$$
$$=C_9H_{11}N_2O.NO_2+2NO+3CH_3COONa+2H_2O.$$

Analyse:

I. 0,2065 g Substanz gaben 0,3956 g CO_2 und 0,1029 g H_2O.

II. 0,2124 g Substanz gaben 0,4030 g CO_2 und 0,1063 g H_2O.

[1] Wurster und Sendtner, Ber. 12. 1805.
Wurster und Schobig, Ber. 12. 1811.
St. Niementowsky, Ber. 20. 1888.
Eduard Koch, Ber. 20. 2459.
M. Uibrich, Inaug.-Diss. 1892, 17.

III. 0,1624 g Substanz gaben 28,50 ccm feuchten Stickstoff bei 17°,0 und 760,0 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_3$		Gefunden: I.	II.	III.
C_9	= 108	51,67 %	52,25 %	51,74 %	—
H_{11}	= 11	5,27 „	5,54 „	5,56 „	—
N_3	= 42	20,10 „	—	—	20,51 %
O_3	= 48	22,96 „	—	—	—
Summa	209	100,00.			

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln wurden folgende Versuche angestellt.

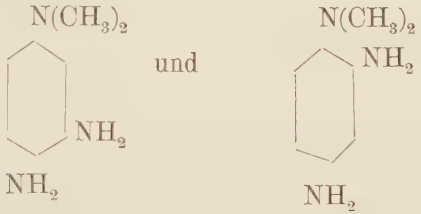
Durch Abspalten der Formylgruppe beim Kochen mit Salzsäure, darauffolgendem Diazotieren der Amidogruppe, Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff, sei es durch Kochen mit absolutem Alkohol, sei es durch Behandeln mit Zinnoxydulnatron nach Friedländer[1]), musste man ein Nitrodimethylanilin erhalten. Dieses liess sich dann mit dem bekannten m-Nitrodimethylanilin identificieren, oder stellte das noch nicht gewonnene o-Nitrodimethylanilin dar.

Der Versuch wurde in der beschriebenen Weise mit berechneten Mengen ausgeführt, es konnte jedoch aus der von Schmieren durchsetzten Lösung kein reines Produkt isoliert werden. Wurde zur Beendigung des Versuches — bei Anwendung von Zinnoxydulnatron — die alkalische Lösung gekocht, so trat allerdings der Geruch von Dimethylanilin auf, und war beim Ansäuern mit Schwefelsäure der Geruch nach o-Nitrophenol nicht zu verkennen.

[1] Ber. 22. 587.

Hier sei erwähnt, dass neuerdings Gattermann [1]) ähnlichen Schwierigkeiten bei der Umwandlung der Gruppe NH_2 in Wasserstoff begegnet ist.

Wurde das zu untersuchende Produkt mit Zinn und Salzsäure gekocht, musste nach der Verseifung der Formylgruppe und der Reduktion der Nitrogruppe ein Dimethyltriamidobenzol entstehen. Da die Stellung einer Amidogruppe zur Dimethylamingruppe als 1:4 durch das Ausgangsmaterial bedingt war, konnte der resultierenden Base nur eine der folgenden zwei Strukturformeln zukommen:



Zur Darstellung dieses Produktes wurden 5 g Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure in der Siedehitze reduciert, das Zinn nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus der vom Schwefelzinn abfiltrierten Flüssigkeit, nach dem Einengen, die Base mit Alkali und Kochsalz abgeschieden und in Aether aufgenommen. Die rot gefärbte aetherische Lösung wurde durch kurzes Erwärmen mit Stangenkali entwässert, und restierte nach dem Verdampfen des Aethers ein brauner teilweise fester Rückstand, welcher fraktioniert wurde. Nachdem der kleine Rest Aether verjagt war, destillierte die Hauptmenge von 285° bis

[1] Ber. 26. 1855.

300° über. Durch zweimalige weitere Fraktion wurde ein Destillat vom Siedepunkt 289° (unc.) erhalten.

Das wasserhelle Oel färbte sich an der Luft schnell rot, bei längerem Stehen blau. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, und färbt sich seine wässrige Lösung durch Oxydationsmittel rot.

In einer Kältemischung erstarrte das Präparat nicht und nur einmal wurde es bei längerem Stehen im Exikator über Kali in langen dunkeln Nadeln krystallisiert erhalten.

Der Analyse nach hatte sich ein Diamidodimethylanilin gebildet.

I. 0,2143 g Substanz gaben 0,5013 g CO_2 und 0,1727 g H_2O.

II. 0,2055 g Substanz gaben 50,40 ccm feuchten Stickstoff bei 21°,0 und 759,61 mm Barometerstand.

Berechnet für $(NH_2)_2C_6H_3N(CH_3)_2$:		Gefunden: I.	II.
$C_8 = 96$	63,57 %	63,79 %	—
$H_{13} = 13$	8,61 „	8,95 „	—
$N_3 = 42$	27,82 „	—	27,96 %
Summa 151	100,00		

Wurster und Sendtner beschreiben nun[1]) ein Dimethyltriamidobenzol vom Siedepunkte 298°, und haben diese Base aus Nitrodimethylparaphenylendiaminoxamethan durch Zinn und Salzsäure gewonnen.

Um die Stellung der Gruppen $NH_2:NH_2:N(CH_3)_2$

[1] Ber. 12. 1806.

im Benzolkern zu ermitteln, haben sie das von Mertens[1]) beschriebene Dinitrodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure reduciert und hierdurch eine mit ihrer Base identische erhalten. Mertens hat für sein Präparat durch Spaltung mit Kali in Dimethylamin und Kalium-α-Dinitrophenol bewiesen, dass die Gruppen NO_2:NO_2:$N(CH_3)_2$ die Stellung 1:3:4 einnehmen und war hiermit also auch die Stellung der Gruppen NH_2:NH_2:$N(CH_3)_2$ in der Wurster und Sendtnerschen Base klargestellt. Irrtümlicherweise geben jedoch Wurster und Sendtner für ihre Substanz folgende Struckturformel:

welche sowohl durch die Mertensschen Angaben[2]), als auch den gleich zu beschreibenden Versuch widerlegt ist.

Stimmt nun auch der Siedepunkt der von mir erhaltenen Base (289°) mit dem der Wurster-Sendtnerschen (298°) nicht überein, so decken sich doch die beiden Substanzen sowohl in ihrem allgemeinen Verhalten (Löslichkeitsverhältnisse, Oxydation durch den Sauerstoff der Luft) sowie in den Schmelzpunkten ihrer Acetylderivate. Aus Wasser umkrystallisiert schmilzt das W.-S.-Präparat bei 82° in seinem Krystallwasser, wird bei 120° wieder fest und schmilzt dann wasserfrei bei 153°; aus Benzol umkrystallisiert schmilzt

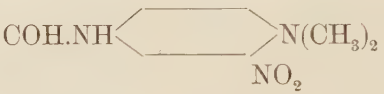
[1] Ber. 10, 995; Ber, 19. 2123.

[2] Mertens verweist schon in seiner ersten Arbeit (Ber. 10. 995) auf die Spaltung seines Nitroproduktes in Dimethylamin und Kalium-α-Dinitrophenol hin, beschreibt jedoch die Struktur seines Präparates erst ausführlich in der Abhandlung Ber. 19. 2123.

es bei 153°. Gefunden: Sm. P. 82°—120°—150° (unc.; aus Wasser), 150° (unc.; aus Benzol).

Zur Kontrolle wurde die Base auch aus dem Mertensschen Dinitrodimethylanilin nach der Vorschrift von Wurster und Sendtner dargestellt und gelangte ich zu denselben Schmelz- und Siedepunkten wie bei der Verarbeitung des zu untersuchenden Nitroproduktes.

Es ist also an einer Identität der Körper nicht mehr zu zweifeln, und kommt demnach dem Nitroformylparaamidodimethylanilin folgende Strukturformel zu:



Methylaethenyl-p-acetylamidophenylenamidin.

Das Wurster und Sendtnersche Acetylderivat entsteht bereits beim blossen Zusammenbringen der Base mit Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Löst man dagegen die Base in einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (1 Teil in 4 Teilen) und kocht, wie die genannten Autoren vorschreiben, und zwar sechs Stunden lang am Rückflusskühler, wird ein Körper komplicierterer Zusammensetzung erhalten.

Nach dem Alkalischmachen der Reaktionsflüssigkeit, oder dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids, scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dreimaligem Umkrystallisieren aus ziemlich viel heissem Wasser in dicken Blättchen vom Schmelzpunkte 238°,5 (unc.) erhalten wird. Es ist geraten das Produkt aus viel heissem Wasser um-

zukrystallisieren, da es nur so vollständig von dem noch beigemengten, viel leichter in Wasser löslichen Monoacetylderivat befreit wird.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Chloroform und Ligroïn.

Das Produkt enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es erst vollständig bei 110°—120° abgiebt, und kommt nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung der wasserfreien Substanz die Formel $C_{11}H_{13}N_3O$ zu.

0.3088 g lufttrockene Substanz gaben beim Erhitzen auf 110—120° 0,0250 g Wasser ab.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O + H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 8{,}14\ \%$	8,09 %

Bei der Analyse der getrockneten Substanz gaben:

I. 0.3441 g Substanz 0,8170 g CO_2 u. 0,1997 g H_2O
II. 0,2589 „ „ 0,6174 „ „ „ 0,1534 „ „
III. 0,2335 „ „ 42,5 ccm feuchten N bei 19°,0 und 749,79 mm Barometerstand.
IV. 0.1738 g Substanz 30.8 ccm feuchten N bei 18°,0 und 765,0 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O$:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_{11} =	132	65,02 %	64,75 %	65,03 %	—	—
H_{13} =	13	6,40 „	6,44 „	6,58 „	—	—
N_3 =	42	20,69 „	—	—	20,66 %	20,69 %
O =	16	7,89 „	—	—	—	—
Sa.:	203	100,00				

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach Raoult mit Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt (das Produkt bildet mit Essigsäure kein Salz),

$\Delta = 4^0,243—4^0,094 = 0^0,149$,
Eisessig $G = 26,40$ g,
Substanz $g = 0,1900$ g,
Molekulargrösse:

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
203	187.

Obige Formel wurde bestätigt durch die Analyse eines Pikrats, welches sich beim Zusammengeben alkoholischer Lösungen von $^1/_2$ g des neuen Produktes und 1,5 g Pikrinsäure bildet und aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 226° (unc.) krystallisiert. Dieses Salz charakterisierte auch den Körper als einsäurige Base.

Bei der Analyse gaben:

0,2638 g Substanz 0,4594 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$:	Gefunden:
C = 47,22 %	47,49 %
H = 3,70 „	3,84 „

Neutralisierte man, wie oben angegeben, in dem Reaktionsprodukt der Base mit Essigsäureanhydrid das überschüssige Säureanhydrid vorsichtig in der Kälte, konnte unverkennbar der Geruch nach Methylacetat wahrgenommen werden. Um diesen Ester in einer zu seiner Identificierung hinreichenden Menge zu erhalten, wurde der bei der Reaktion benutzte Luftkühler mit einem abwärts gerichteten Wasserkühler verbunden. Das so erhaltene Destillat siedete glatt bei 57,°5, dem Siedepunkt des Essigsäuremethylesters, und gab auch die Analyse auf dieses Produkt stimmende Werte:

0,1700 g Substanz gaben 0,2981 g CO_2 und 0,1247 g H_2O

Berechnet für $C_3H_6O_2$:	Gefunden:
C = 48,65 %	47,83 %
H = 8,11 „	8,15 „

Hiernach hat Essigsäureanhydrid aus der Dimethylamingruppe eine Methylgruppe abgespalten, und dann, ebenso wie bei den ortho-Diaminen mit freien Amidogruppen, Amidinbildung hervorgerufen.

Die vorliegende Substanz ist als

Methylaethenyl-p-acetylamidophenylenamidin

anzusprechen.

Eine ähnliche Reaktion erleidet Dimethylanilin durch Benzoylchlorid (bei 190°)[1]) und durch Acetylbromid (bei gewöhnlicher Temperatur).[2]) Nach H. Silberstein[3]) wird auch durch Monochlor- oder Monojodessigsäure, oder deren Ester, aus Dimethylanilin eine Methylgruppe eliminiert und Phenylmethylglycocoll gebildet. Die Säureanhydride reagieren verschieden mit Dimethylanilin: Benzoësäureanhydrid (ebenso Benzoylchlorid) kondensiert sich mit der Base bei Gegen-

[1] O. Hess, Ber. 18. 685.

[2] Staedel, Ber. 19. 1947.

[3] Ber. 17. 2260.

wart von P_2O_5 zu Malachitgrün[1]), während Essigsäureanhydrid mit ihr bei Luftzutritt Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet[2]).

Die Bildung dieses Amidins beweist auch, dass in der Wurster-Sendtnerschen Base ein o-p-Diamidodimethylanilin vorliegt; denn wären die beiden freien Amidogruppen benachbart, hätte sich mit Essigsäureanhydrid an erster Stelle ein Amidin bilden müssen, und dann erst beim Erhitzen, durch Abspaltung einer Methylgruppe als Methylacetat, ein Acetylderivat. Nun tritt zuerst, wie die Versuche bewiesen haben, die Acetylierung ein, und dann, beim Erhitzen, entsteht ein Amidin, woraus hervorgeht, dass die Gruppen NH_2 und $N(CH_3)_2$ benachbart sind.

Einwirkung von Paraformaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

Um festzustellen, ob das Wasser der 40 procentigen Formaldehydlösung bei dem oben beschriebenen Versuche eine Rolle spielt, wurde die Einwirkung des festen Paraformaldehyd auf Nitrosodimethylanilin untersucht[3]).

---

[1] Ann. 206, 137.

[2] F. Reverdin und Ch. de la Harpe. Ber. 22. 1006; Bull. Soc. chim. [3] 7. 211.

[3] Auch der Umstand, dass R. Möhlau und E. Fritsche in einer inzwischen erschienenen Abhandlung „Ueber eine neue Bildungsweise von Akridinfarbstoffen“ (Ber. 26. 1034), die Umsetzung zwischen Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart konzentrierter Salzsäure besprochen hatten, welche Reaktion durch Zuhülfenahme von Paraformaldehyd vervollkommnet wird, wirkte bestimmend diesen Versuch auszuführen.

Ein inniges Gemenge von 7 g Paraformaldehyd und 10 g fein gepulvertem Nitrosodimethylanilin wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Wie bei dem ersten Versuch trat auch hier etwa beim Schmelzpunkte des Nitrosodimethylanilin eine heftige Reaktion ein; ein Teil des Aldehydes entwich in starkem Strome dem Kolben und lebhafte Kohlensäureentwickelung fand statt. Die Reaktion wurde wie oben beschrieben zu Ende geführt. Die Masse war ziemlich verharzt, es hatten sich ausserdem braune Kryställchen abgeschieden. Bei dem Versuche, analog dem früheren Verfahren eine vollständige Fällung der abgeschiedenen Krystalle durch Wasserzusatz zu bewirken, verschmierte die ganze Masse. Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse des Azoxykörpers wurde daher Alkohol zu der Reaktionsmasse gefügt: die Harze lösten sich unter Zurücklassung der gelbbraunen Kryställchen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure war aus der alkoholischen Mutterlauge noch eine kleine Quantität dieses Körpers mit Wasser zu fällen. Die Gesamtmenge der Kryställchen wurde in der üblichen Weise durch Behandeln mit Eisessig, mit Chloroform und Alkohol und wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Der so erhaltene Körper war identisch mit dem durch Einwirkung von 40 procentiger Formaldehydlösung auf Nitrosodimethylanilin gewonnenen Tetramethyldiamidoazoxybenzol, wie Schmelzpunkt, Verhalten zu Lösungsmitteln und Reduktion bewiesen.

Aus der vom Azoxykörper abfiltrierten essigsauren Lösung konnte, nachdem die Schmieren durch Aether entfernt waren, das Formylparaamidodimethylanilin in

der üblichen Weise gewonnen werden. In Schmelzpunkt (108°), Verhalten zu Lösungsmitteln und Quecksilberchloriddoppelsalz (Sm. P. 171°) stimmte es mit dem bereits beschriebenen überein.

Die Reaktion verläuft also im grossen und ganzen in derselben Weise wie bei Anwendung von 40 procentiger Formaldehydlösung, und scheint das Wasser der Lösung nur die Heftigkeit der Reaktion zu mässigen und die Schmierenbildung zu vermindern.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.

Es lag nunmehr nahe, die Reaktion auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, und demgemäss die Einwirkung von Acetaldehyd auf Nitrosodimethylanilin zu studieren, welche beiden Körper als Reaktionsprodukte analog den vorigen Versuchen Azoxydimethylanilin und das von Wurster [1]) durch Kochen von p-Dimethylphenylendiamin mit Eisessig erhaltene p-Dimethylacetylphenylendiamin liefern mussten.

Die Untersuchungen wurden in der mannigfachsten Weise angestellt, und scheint es als ob die Neigung zur Harzbildung, welche schon der Paraformaldehyd beim Reagieren mit Nitrosodimethylanilin zeigte, in noch weit höherem Masse dem Acetaldehyd bei dieser Reaktion eigen ist.

Wurde fein gepulvertes Nitrosodimethylanilin im Wasserbade mit gewöhnlichem Aldehyd oder mit Paraldehyd erhitzt, gelang es nicht eine Umsetzung zwischen den Körpern herbeizuführen, sondern lieferte die Masse ausser einigen Schmieren nur unverändertes Ausgangsmaterial.

[1] Ber. 12.525.

Bei weiteren zahlreichen Versuchen mit Aldehyd und Paraldehyd, bei welchen Wasser als Lösungsmittel diente, wurde die Temperatur und das Mischungsverhältnis mannigfach abgeändert, aber im Grunde ohne wesentlichen Erfolg; nur geringe Mengen des Azoxydimethylanilin wurden gewonnen. Die Reaktion verläuft viel träger, es tritt leichter Verschmierung ein, und wenn sich schon bedeutende Harzmengen gebildet hatten, konnte neben Aldehyd noch unverändertes Ausgangsmaterial nachgewiesen werden.

Nun wurde zur Verhütung der Harzbildung in alkoholischer Lösung gearbeitet, welches den Erfolg hatte, dass einigermassen bessere Ausbeuten an Azoxykörper erhalten wurden. 10 g Nitrosodimethylanilin, 8 g gewöhnlicher Aldehyd oder 8 g Paraldehyd, und 10 g Alkohol wurden in einer Druckflasche 9 Stunden lang in siedendem Wasser erwärmt. Nach dieser Zeit hatten sich in der alkoholischen Lösung braune Kryställchen abgeschieden, es konnte jedoch in einer Probe noch Nitrosodimethylanilin durch sein gelbes schwer lösliches Chlorhydrat nachgewiesen werden, und wurde daher die Lösung ohne weiteren Zusatz von Aldehyd, welcher deutlich durch den Geruch wahrzunehmen war, noch 15 Stunden erhitzt. Die Temperatur des Wassers wurde durch Kochsalz um einige Grade erhöht. Die Ausscheidung der braunen Nädelchen im Reaktionsprodukt wurde durch Zusatz von mehr Alkohol und wenig Wasser vervollständigt, und der Niederschlag nach einigem Stehen abgesaugt. Durch Eisessig, Chloroform und Alkohol gereinigt und aus Benzol umkrystallisiert, erwies sich das Produkt durch Schmelzpunkt,

allgemeine Eigenschaften und Analyse als Tetramethyldiamidoazoxybenzol.

0,1967 g Substanz gaben 0,4910 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4O$:	Gefunden:
C = 67,60 %	68,07 %
H = 7,04 „	7,20 „

Aus dem alkoholischen Filtrat konnte nur Nitrosodimethylanilin gewonnen werden, Schmelzpunkt 86° und Chlorhydrat charakterisierten es. Das erwartete Acetylamidodimethylanilin war sowohl bei diesem Versuche als auch bei den oben angeführten weder selbst, noch mittels seiner Spaltungsprodukte mit Sicherheit nachzuweisen.

Nach diesen Versuchen kommt allein dem Formaldehyd, welcher zwei oxydierbare Wasserstoffatome besitzt, die Eigenschaft zu, die Nitrosogruppe zur Amidogruppe zu reducieren, und üben die anderen Aldehyde eine mässigere Wirkung aus. Es scheint aber alsdann auch, dass die oben angegebenen Gleichungen nicht genau den Reaktionsverlauf wiedergeben, sondern dass die bei den Versuchen auftretende Ameisensäure allein von der Reduktion des Nitrosodimethylanilin zum Azoxykörper herrührt. Die Gleichungen sind dann in die folgende zusammenzufassen:

$$3NO.C_6H_4N(CH_3)_2+2CH_2O=O[N.C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$
$$+ CHO.NHC_6H_4N(CH_3)_2+CO_2+H_2O.$$

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass ein wenig mehr Azoxydimethylanilin und somit Ameisensäure gebildet wird als der Gleichung entspricht, da ja bei der Gewinnung des Formylderivates trotz völligen Sättigens der Lösung mit Kochsalz doch erst der

Rest des Produktes durch Kalilauge abgeschieden werden konnte.

Dimethylnitrosamin und Formaldehyd.

Es blieb noch übrig auch das Nitrosodimethylanilin in der beschriebenen Reaktion durch einen anderen Nitrosokörper zu ersetzen, und wurde hierzu Dimethylnitrosamin gewählt, welches die bei der Reaktion in Betracht kommende Gruppe an Stickstoff gebunden enthält.

Erhitzte man 1 Teil Nitrosodimethylin, 2 Teile 40procentige Formaldehydlösung und 1 Teil Methylalkohol (letzterer diente nur dazu die Substanzen zu mischen) 6 Stunden lang auf 160—170° — beim Erhitzen auf 130° war keine Einwirkung wahrzunehmen —, so hatte sich die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt; da jedoch noch viel unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden war, wurde die Erhitzung noch 10 Stunden lang fortgesetzt. Im Rohre war beträchtlicher Druck vorhanden, der nur von Kohlensäure herrührte; denn als für einen gasanalytischen Versuch aus dem Rohre die Luft vor dem Zuschmelzen durch Kohlensäure verdrängt war, wurde bis auf einen unbedeutenden Rest das beim Oeffnen ausströmende Gas völlig von Kalilauge absorbiert. Eine Abspaltung von Stickstoff oder, wie die Nitrosamine bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure zeigen, von Stickoxyd war nicht eingetreten. Die Reaktionsflüssigkeit wurde durch fraktionelle Destillation zerlegt. Aus dem Wasserbade destillierte Methylalkohol, Formaldehyd, wenig Wasser und Nitrosodimethylin; letzteres ist mit Wasserdämpfen flüchtig[1]),

[1] Renouf. Ber. 13.2170.

und ein Versuch zeigte, dass es auch nicht unerheblich mit Methylalkohol bereits aus dem Wasserbade übergeht. Wurde alsdann aus dem Wasserbade bei vermindertem Druck destilliert, restierte im Kolben ein dunkles zähflüssiges Oel, während das Destillat aus Wasser und ziemlich viel Dimethylnitrosamin bestand; diese Menge des Ausgangsproduktes konnte durch noch längeres Erhitzen der Reaktionsmasse im Rohr nicht verringert werden.

Der ölige Rückstand zeigte neutrale Reaktion; er wurde im Kältegemisch nicht fest, war wenig löslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Aether wurde das Oel von noch anhaftendem Nitrosodimethylin befreit. Es gelang nicht das harzige Produkt umzukrystallisieren oder in irgend welches Salz überzuführen, beim Destillieren selbst unter vermindertem Druck zersetzte sich das Oel.

Wurde der Rückstand längere Zeit mit Kalilauge gekocht, konnte der alkalischen Flüssigkeit durch Aether kein Spaltungsprodukt entzogen werden, selbst dann nicht als die Lösung vollständig mit Kali gesättigt wurde. Destillierte man eine gesättigte alkalische Lösung des Produktes, bildete sich schliesslich im Kolben ein dicker Harzklumpen. Beim Eindampfen des Destillats mit Chlorwasserstoffsäure wurde eine geringe Menge eines Salzes erhalten, welches mit Pikrinsäure einen Niederschlag bildete. Das Pikrat sah trotz wiederholten Umkrystallisierens schmutzig gelb aus, schmolz gegen 200° und zeigte selbst

vollständig trocken einen starken, an Dimethylamin erinnernden Geruch.

Der Versuch, die Menge dieses Körpers durch Destillation einer gesättigten alkalischen Lösung des Oeles mit überhitztem Wasserdampf zu vergrössern, schlug fehl.

Es gelang also nicht eine Base aus dem Rückstand zu isolieren, von Säuren konnte nur Ameisensäure in Betracht kommen. Der Versuch wurde wie beim Formylamidodimethylanilin angestellt, führte aber nicht zu dem gewünschten Resultate.

Leider konnte bei diesen Versuchen kein wohlcharakterisiertes Produkt erhalten werden; es hatte sich jedoch auch hierbei dasselbe ergeben was die früheren Versuche gezeigt, dass die Nitrosogruppe oxydierend auf die Aldehyde wirkt.

Dass die Nitrogruppe nicht zu der gleichen Reaktion befähigt ist, erhellt aus den bereits im Anfang beschriebenen Versuchen.

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde während des Jahres 1893 teils im zweiten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin, teils im wissenschaftlichen Laboratorium der Herren Privatdocent Dr. Friedheim und Dr. Rosenheim ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. Landolt für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen; auch ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Dr. Joh. Pinnow für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zu Teil gewordene liebenswürdige Unterstützung herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Der Eintritt einer Nitrogruppe bei Behandlung eines p-Benzolderivates mit Säure und einem salpetrigsauren Salz ist zurückzuführen auf intermediäre Bildung von Salpetersäure.

II.

Die Elektrolyte sind in verdünnten Lösungen in zwei Teile, die Jonen, gespalten.

III.

Die Vorbildung eines Realgymnasiums ist zweckmässiger für das Studium der Naturwissenschaften als diejenige eines Gymnasiums.

Vita.

Natus sum, Gustavus Pistor, in urbe Elberfeld die XIII mensis Julii anni MDCCCLXXII patre Gustavo matre Emilia e gente Stöcker, quam mortuam esse valde lugeo. Fidei addictus sum evangelicae reformatae. Inde ab anno MDCCCLXXXI ad MDCCCLXXXX litteris imbutus testimonio maturitatis gymnasii realis Elberfeldensis accepto Friburgi, Berolini, Argentorati, iterum Berolini per semestria septem rebus philosophicis, physicis, mathematicis, maxime chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi, praeclarissimi, spectatissimi

Friburgenses: Claus, Willgerodt;

Berolinenses: Dilthey, du Bois - Reymond, Fischer, Freund, Friedheim, Gabriel, Kundt, Landolt, Paulsen, Rammelsberg, Rimbach, Tiemann, Traube, Wagner, Wichelhaus;

Argentoratenses: Fittig, Kohlrausch, Roth.

Omnibus quibus praeceptoribus gratias ago quam maximas, praecipue viris illustrissimis Willgerodt, Friedheim, Fittig, Landolt, qui in experimentis chemicis summa liberalitate et humanitate me adiuvabant.